

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-275282

(43)公開日 平成6年(1994)9月30日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 4/86
8/10

識別記号

B

庁内整理番号

8821-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平5-58398

(22)出願日

平成5年(1993)3月18日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 今橋 甚一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 堀場 達雄

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 小川 勝男

(54)【発明の名称】 燃料電池

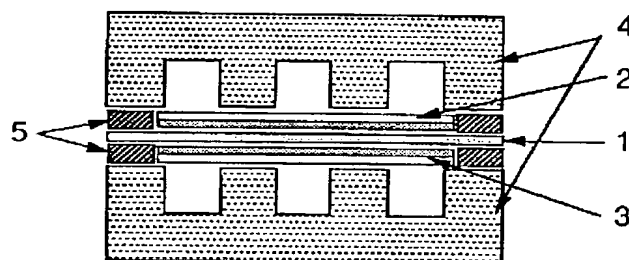
(57)【要約】

【目的】固体高分子電解質型水素-空気燃料電池において、電極および固体電解質膜の乾燥を防止、空気極の反応生成水を有効利用による電池出力特性の向上。

【構成】固体高分子電解質膜の両側に水素極および空気極を設けた燃料電池において、ガス拡散電極を親水性した燃料電池。

【効果】従来の電極に対して1.5倍程度の出力密度を得ることが可能。

図 1



【特許請求の範囲】

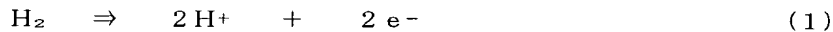
【請求項 1】固体高分子電解質の両側にガス拡散電極を接合し、該ガス拡散電極の外側にガス拡散層を設け、それぞれの電極に水素及び酸素又は空気を供給し、各々を水素極及び酸素極又は空気極となすことにより構成される燃料電池において、ガス拡散電極が触媒を担持したカーボン担体と撥水性を有しない結着剤から構成されたことを特徴とする燃料電池。

【請求項 2】請求項 1 において、水素極触媒層および空気極触媒層に用いる担体は比表面積を 100 から 200 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ を有することを特徴とする燃料電池。

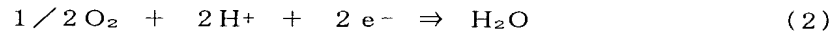
【請求項 3】請求項 1 ないし 2 において、水素極触媒層および空気極触媒層の担体が親水性でありそのイオン交換容量が $0.1 \text{ mg} \cdot \text{eq}/\text{g}$ 以上であることを特徴とする燃料電池。

【請求項 4】請求項 1 ないし 3 において、水素極触媒層および空気極触媒層の少なくとも一方に吸水性樹脂を有することを特徴とする燃料電池。

【請求項 5】ホットプレス法、あるいは化学メッキ法によって電極触媒層を固体高分子電解質に接合することを



プロトンは電極内のイオン交換樹脂を伝導して陽イオン交換膜に到達し、さらに交換膜を伝導し、反対側の酸素極(空気極)に移動する。放出電子は外部回路を通じて酸*



上記燃料電池の反応は主に次の 4 プロセスからなる。

- 【0006】 (A) 水素及び酸素の触媒表面への拡散
- (B) 触媒表面反応 (水素極、酸素極)
- (C) プロトン伝導 (触媒内部、イオン交換膜内)
- (D) 反応生成水

それぞれのプロセスでの拡散あるいは反応速度が電池出力特性に大きく影響する。

【0007】 (A) の水素及び酸素の触媒表面への拡散を効率的に行うために、特開昭 60-35472 号、図 1 に示されているような波型集電体を使用している。この波型集電体を電極に接触させると接触面に空間ができ、この空間を通して水素あるいは酸素が電極表面に拡散する。イオン交換樹脂を使用した燃料電池は通常上記のような構造が採用されており、ある程度の出力が発現されている。

【0008】陽イオン交換膜を伝導してきたプロトンは、該交換膜と酸素極との界面および酸素極触媒層内で反応 (2) が進むため酸素極では水が生成される。この生成水は、酸素極に供給されるガスとともに系外に排出される。しかしこの供給ガス量が多すぎると排出される水分量が多くなりすぎ酸素極が乾燥する。酸素極が乾燥するとプロトンの供給が該交換膜と酸素極界面の近傍のみとなり電池性能が発現できなくなる。また、プロトンの移動を容易にするためイオン伝導体の量を増加する方法もある。しかし、酸素極でのプロトンの移動はイオン

特徴とする請求項 1 ないし 4 記載の燃料電池の製造法。

【請求項 6】請求項 1 ないし 5 による燃料電池を用いたことを特徴とする移動用電源ないしはそれによって駆動される電動機器。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は燃料電池に関し、特に水素-酸素型燃料電池の電極構造に関するものである。

【0002】

【従来の技術】本発明は燃料電池一般に応用できるものであるが、ここでは固体高分子型水素-酸素燃料電池を例にとり従来技術を説明する。反応物質が水素-空気であっても技術はまったく同じである。

【0003】固体高分子型燃料電池の両電極は白金触媒、触媒担体であるカーボン、結着剤であるポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、および固体高分子電解質 (イオン交換膜) と同様のイオン伝導体 (イオン交換樹脂) からなる。水素極では水素分子がプロトンにイオン化され、この時に電子を放出する。

【0004】

*素極へ移動する。酸素極ではプロトンが酸素及び水素極から放出された電子と反応して水が生成される。

【0005】

伝導体によるものであるが、イオン伝導体は電子伝導に対しては抵抗体でその添加量は限度がある。これらの問題を解決するために、空気極を加湿することが一般に用いられている方法である。従って、電池内酸素極では水分を供給する加湿水分および電極反応での生成水とから成り、それらの水分管理が重要となる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明では水素極及び空気極のプロトンの移動を高効率化するために、水素極では (1) の反応で生成するプロトンの移動を促進させ、空気極では水分の保持量を最適化させプロトンの移動を容易にし、電極触媒層でのプロトンとガスとの電極反応を促進させるとともに、電極とイオン交換膜の界面と触媒層内で生じる酸化還元反応を加速する電極構造を提供することを目的とする。水素極にはイオン交換膜の乾燥防止及びプロトンの移動を促進するために水分を添加している。電極触媒層の担体の撥水性が強い場合は、その水分が浸透できずプロトンの移動が阻害される。また、イオン交換膜中へ移動する水分の移動量が不十分になり、イオン交換膜が乾燥状態になるのでプロトンの移動が阻害され、電極反応が進行せずに電極性能が低下する。一方、空気極ではプロトンに伴う水和水と電極反応で生成する水分は、触媒層の撥水性が高い場合は供給ガスに伴い系外に排出され易く水分が不足する。従って、水素極側より移動して来るプロトンは触媒層の界面

近傍のみで電極反応が進行し触媒層深部まで到達できない。また、撥水性を有する触媒層では水分の保持性が低く供給ガスとともに同伴されやすく、水分の保持量が少なくなる。従って、プロトンの移動を容易にさせるためには、その移動の補助剤となる水分の保持力が必要である。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の特徴は、電極触媒層を親水性にしその層を薄膜にすることにより、電極触媒層内濡れ性を改善しプロトン移動性を容易にすることで、電極細孔での電極反応を促進させるとともに、空気極の電極反応で生成する水分を有効活用できることから、電極触媒層深部の活性成分を利用し電池性能が向上し、かつ安定化させたことにある。本発明の基本的な電池構造を図1に示す。固体高分子電解質1の両側に水素極2、空気極3、集電体4、ガスシール体5からなっている。水素極2、空気極3は触媒成分、触媒担体、結着剤成分、電解質1と同種あるいは異種の陽イオン交換性電解質等から構成されている。また、図2に電極群の構成を示す。高分子電解質1の両側に水素極電極2、空気極電極3があるが、それぞれの電極は水素極触媒層6とガス拡散層を兼ねた電子伝導体7、空気極触媒層8とガス拡散層を兼ねた電子伝導体9になっており、それを加圧し一体化している。重要なことは、両極とも触媒担体が親水性であることにある。触媒担体が親水性であると触媒層が濡れやすくなり、電極の細孔が閉塞されガス拡散が阻害される恐れがあるが、触媒層を薄膜にすることでガス拡散層から供給されるガスとともに余剰の水分を同伴できるので、電極触媒層が適度に濡れ電極反応の場が大になる。触媒担体としては、ファーンズブラック、活性炭などまたあり、また、それらを混合又は表面積の異なるものを混合しても効果がある。触媒中のプロトンの移動は水分だけでは泳動できない。従って、イオン伝導体が必要になる。イオン伝導体は親水性を有することから触媒層中に添加する量を変化させる方法もある。イオン伝導体のイオン交換基は親水的であるがその他の部分は必ずしも親水的であるとは言えず、材料によって異なる。添加量が増加すれば親水基は増加しており、親水性が強化されること、また、プロトンの移動も促進する働きもある。さらに、両極の触媒担体の比表面積を大きくすることでも水分の保持性が高くなり、プロトン移動が適度になるため電極反応の場が大きくなり、電極性能を向上させるに有効である。その比表面積の大きさとしては $100 \sim 2000 \text{ m}^2/\text{g}$ が好ましい。また、電極触媒層に用いる担体自身を親水性にすることも効果がある。その方法としては担体のイオン交換容量を大きくすることが有効である。本発明の電極触媒に用いる担体は炭素粉末であり、その炭素粉末は本来イオン交換容量は非常に小さい。検討の結果、本発明の目的に合致するには、少なくとも $0.1 \text{ mg} \cdot \text{eq}/\text{g}$ 以上のイオン交換容

量が必要であることが実験的に確認した。これを大にするには表面官能基を増加させれば良い。通常、炭素粉末を酸化処理する方法が用いられる。酸化剤として、塩酸、硝酸のように酸化性の強い酸が有効である。撥水性を有しない結着剤とはイオン交換基のような親水性官能基を有しない含フッ素系化合物とりわけフッ素樹脂系高分子化合物以外のことであり、たとえば塩化ビニール、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリビニールアルコール、ポリカーボネイトなど及びその化合物などが好ましい。電極触媒層に水分を保水させる方法として、触媒層に吸水性を有する樹脂を添加することも効果がある。その吸水性樹脂は、水和反応などの化学的作用を伴う物質で、たとえばアクリル酸ビニールアルコール共重合体、アクリル酸ソーダ重合体のような吸水性高分子が好ましい。

【0011】電極触媒層に添加して有効反応表面積の拡大を図る陽イオン交換性電解質のイオン伝導体は、酸化および還元雰囲気に触れるという厳しい使用条件のため、化学的安定性の高いパーフルオロスルホン酸樹脂あるいはパーフルオロカルボン酸樹脂などが特に好ましい。

【0012】触媒成分の調製には貴金属を予め担持した触媒層を電子伝導体状に薄膜として形成する。さらに、その表面から新たに貴金属成分を付加する方法も良い。その方法として、貴金属化合物溶液の含浸、めっき、蒸着、イオン打ち込み等で堆積させることができる。

【0013】電極を調製するには、電極触媒をペースト状で塗布する方法やスラリーを電子伝導体に吹き付ける方法、電子伝導体に吸引付着する方法、電極触媒をシート状にし電子伝導体と接合する方法、電極触媒を直接固体高分子電解質膜上に化学メッキ法などで析出させる方法などが考えられ、電極触媒層が薄膜にできるのであれば調製方法は限定されない。電極の調製方法として、予め電極触媒、イオン伝導体、結着剤を混合し電子伝導体に付着する。この方法で電極を調製すると用いる触媒担体の種類により濡れ性を変化させることができ、また、電極の親水性は、イオン伝導体および結着剤の添加量を変化させることでも任意に選定できる。触媒担体の親水性調製には親水性の異なる触媒担体を混合およびそれらの量を変化させることにより可能である。電極触媒を直接固体高分子電解質膜上に化学メッキ法などで析出させる方法では、固体高分子電解質膜の一方の側に還元剤の水溶液を配置し、他方に触媒成分の化合物の水溶液を配置し、還元剤が膜中を拡散することにより膜の表面に密着した触媒層が形成される。このとき、触媒成分水溶液とともに、炭素粉末、結着剤、イオン伝導体などを共存させておくと共析出させることができ、より好ましい触媒層が形成される。

【0014】

【作用】本発明では、電極触媒の担体に親水性担体を用

い触媒層を薄膜にすることにより、電極の濡れ性を適度にしたことで水素極側では触媒層および電解質膜に水分が供給され、触媒層内のプロトンの移動抵抗を低減し膜の乾燥を防止することができ、空気極触媒層では、電解質膜から供給される水や電極反応で生成する水ぶんを有効活用しプロトンの移動を容易にすることで触媒層深部まで電極反応の場が広がることできる。その結果、有効反応面積の拡大と安定維持が可能となり、高出力密度かつ安定な性能の電池が実現できる。また、触媒層を薄膜にすることで、プロトンの移動が容易になり電極反応が速くなり電池性能が向上する。固体高分子型燃料電池は電解質膜が湿潤状態でなければ抵抗体となることから電極-電解質膜とも湿潤状態にしておく必要がある。従って、親水性ガス拡散電極にすることで、水素極側に添加する水分と空気極では電極反応で生成する水分を有効に利用でき、電池全体の水分管理が容易になる。

【0015】

【実施例1】

(実施例1) 本発明を以下に示す電極において実施した。カーボン粉末にファーネスブラック (BP2000, キャボット社製) に白金を担持した電極触媒をイオン伝導体であるパーフルオロスルホン酸系陽イオン交換樹脂 (Aldrich Chemical 社製, Nafion液) とともに十分に混練してペーストを調製し、電子伝導体である細孔径約100 μ m、厚み100 μ mのカーボンペーパーに塗布した。カーボンペーパーにはあらかじめそれをPTFEの水系懸濁液をPTFEとして12mg/cm²なるように含浸させ350℃で焼成したものをを用いた。塗布後80℃で乾燥し電極とした。水素極の組成は、白金量0.3mg/cm²、イオン伝導体30wt%とした。空気極の組成は白金量0.3mg/cm²、イオン伝導体20wt%電極とした。それぞれの触媒層厚さは30 μ mとした。本発明と比較のために、水素極及び空気極とも白金量0.3mg/cm²、イオン伝導体20wt%、PTFE20wt%と同一組成にし触媒層厚さを100 μ mにした電極を作成し、これを従来電極とした。

【0016】以上の電極のイオン交換膜への接着はホットプレス法により行った。イオン交換膜には、Du Pont 社製 Nafion 115 を用いた。水素極および空気極をイオン交換膜の両側に配したものを300kg/cm²の圧力で温度120℃で15分プレスした。以上のように作製した電極を測定セルに組み込み、電流密度-電圧特性を80℃、1気圧の条件で測定した。その結果を図3に示す。従来型の電極は限界電流密度が500mA/cm²であるのに対して、本発明電極の限界電流密度は800mA/cm²を越えた。このように親水性ガス拡散電極に触媒層を薄膜することにより、大幅に電池性能を向上することができた。

【0017】(実施例2) カーボン粉末に比表面積が1600m²/gのファーネスブラックを用い、電極触媒

を調整後、電極触媒およびパーフルオロスルホン酸系陽イオン交換樹脂、結着剤である塩化ビニールを添加し電極を形成した。触媒の組成は白金量0.3mg/cm²、イオン伝導体20wt%、結着剤量10wt%、電極触媒層厚さ30 μ mにし電極とした。以下、実施例1と同一条件で比較検討した。得られた結果を図4に示す。本発明の電池性能は、本発明電極の限界電流密度は750mA/cm²を越えた。このように電極触媒担体に高比表面積を用いると、大幅に電池性能を向上することが出来た。

【0018】(実施例3) 電極触媒層の白金量を増加し電極層厚みを薄くした電極を作製した。白金量は0.5mg/cm²、触媒層厚み20 μ mにした。以下は実施例1と同一条件で比較検討した。得られた結果を図5に示す。本発明の電池の限界電流密度は800mA/cm²を超えた。このように電極を薄くし白金量を増加することにより、大幅に電池性能を向上することが出来た。

【0019】(実施例4) 電極触媒層を化学メッキ法で固体高分子電解質膜上に直接接合させた。端部をゴムパッキング材によってシールされた有効面積100cm²の固体高分子電解質膜によって区切られた容器の片側に5wt%のヒドラジン水溶液100mlを注入し、他方の空間に0.5wt%の塩化白金酸水溶液 (H₂PtCl₆・6H₂O) 100mlを注入し、その中へファーネスブラック (BP2000, キャボット社製) 0.15gとイオン伝導体であるパーフルオロスルホン酸系陽イオン交換樹脂 (Aldrich Chemical 社製, Nafion液) を0.15gを懸濁させ、室温中12h放置して拡散還元反応を進行させた。膜の両側に注入する成分を入れ替えて同様の操作を実施することにより、膜の反対側にも触媒層を形成させ、電解質/電極接合体を作製した。実施例1で使用したカーボンペーパーを集電体に用いて実施例1と同様の方法および条件で測定し、780mA/cm²の限界電流密度が得られた。

【0020】

【発明の効果】本発明により固体高分子電解質型水素-空気(酸素)燃料電池の空気(酸素)極の活性を従来のものよりも大幅に向上でき、電池性能を飛躍的に向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電池構成図。

【図2】一体化電極構成図。

【図3】本発明になる電池の電流密度-電圧特性図。

【図4】本発明になる電池の電流密度-電圧特性図。

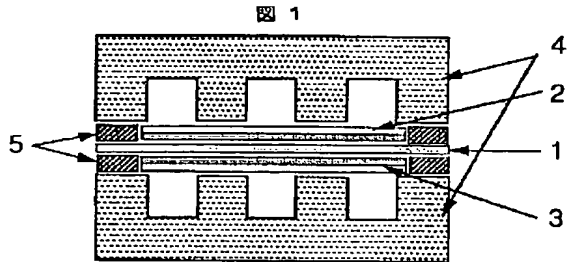
【図5】本発明になる電池の電流密度-電圧特性図。

【符号の説明】

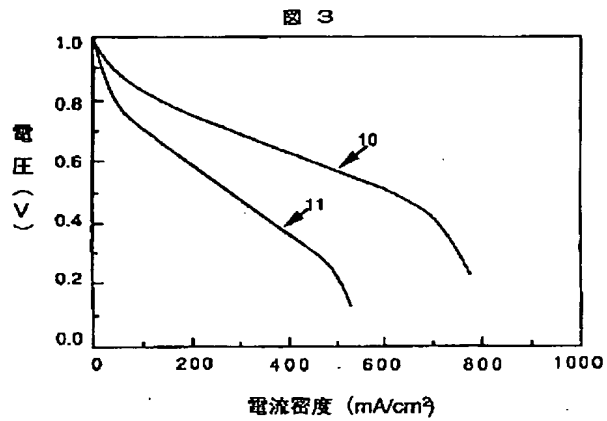
1…固体高分子電解質膜、2…水素極、3…空気極、4…集電体、5…ガスシール体、6…水素極触媒層、7…電子伝導体、8…空気極触媒層、9…電子伝導体、10…本発明の実施例1に示した電池の電流密度-電圧特

性、11…従来による電池の電流密度-電圧特性、12…本発明の実施例2に示した電池の電流密度-電圧特

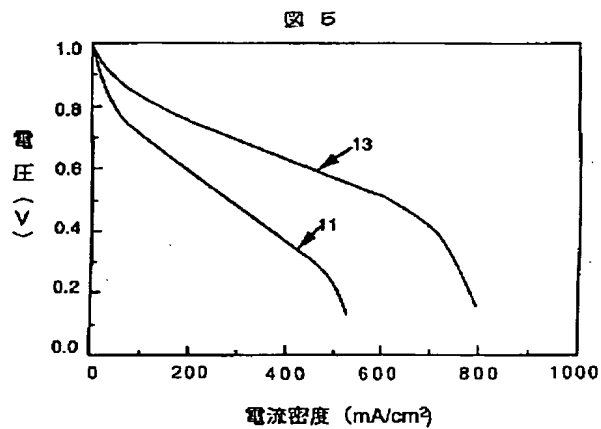
【図1】



【図3】

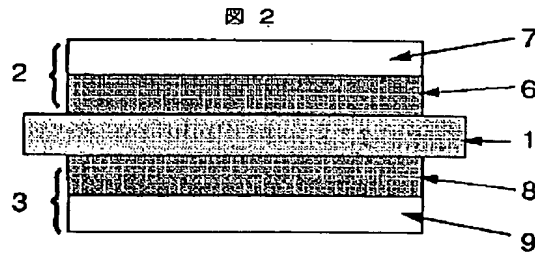


【図5】



性、13…本発明の実施例3に示した電池の電流密度-電圧特性。

【図2】



【図4】

